

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-256733

(43) 公開日 平成6年(1994)9月13日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C09J 7/02	JKD	6904-4J
	JHR	6904-4J
	JLE	6904-4J
B32B 27/00	D	8413-4F
	A	8413-4F

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-241322	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)9月28日	(72) 発明者	小村 誠 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平4-263618	(72) 発明者	与倉 三好 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平4(1992)10月1日	(72) 発明者	三浦 康男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱性接着材料

## (57) 【要約】

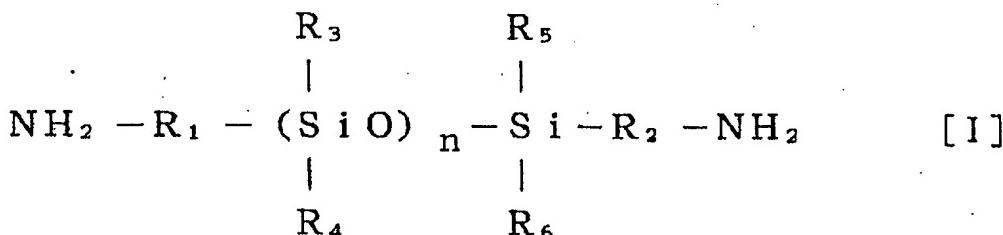
【構成】本発明は、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの少なくとも片面に耐熱性接着剤を有する積層体であって、耐熱性接着剤の少なくとも一方がポリイミド系樹脂であることを特徴とする耐熱性接着材料である。

【効果】本発明によれば、金属、耐熱性樹脂などとの接着が容易に可能な上、加熱時に発生するガス量がきわめて少なく、張り合わせ後の発泡もなく、さらに接着性、耐熱性、電気特性、耐薬品性、低吸水性、寸法安定性が優れた耐熱性接着材料を確実に得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの少なくとも片面に耐熱性接着剤を有する積層体であつて、耐熱性接着剤の少なくとも一方がポリイミド系樹脂であることを特徴とする耐熱性接着材料。

【請求項2】ポリイミド系樹脂が、芳香族テトラカルボン酸と、5モル%以上がシロキサン系ジアミンであるジ



(ただし、式中nは1以上の整数を示す。またR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、それぞれ同一または異なって、低級アルキレン基またはフェニレン基を示し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、それぞれ同一または異なって、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

【請求項4】ポリイミド系樹脂のジアミン成分中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを15~50モル%含有することを特徴とする請求項1記載の耐熱性接着材料。

【請求項5】少なくとも一方の耐熱性接着剤の厚みが、0.1μm以上5μm未満であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性接着材料。

【請求項6】少なくとも一方の耐熱性接着剤の250°Cにおける粘弾性率が10'~10'dyn/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性接着材料。

【請求項7】少なくとも一方の耐熱性接着剤のガラス転移点が50~200°Cであることを特徴とする請求項1記載の耐熱性接着材料。

【請求項8】ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの表面が、コロナ放電処理または低温プラズマ処理されていることを特徴とする請求項1記載の耐熱性接着材料。

【請求項9】加熱温度100°C以上300°C以下における発生ガス量が250ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性接着材料。

【請求項10】請求項1記載の耐熱性接着材料をリードフレーム固定用、リードオンチップ用またはヒートスプレッダー用接着材料として使用する方法。

【請求項11】耐熱性接着剤組成物を、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの少なくとも片面に塗布、乾燥した後、200~270°Cで熱処理することを特徴とする耐熱性接着材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性接着材料に関するものであり、更に詳しくは高い接着力を有し、かつ寸法

アミン成分とからなるポリアミック酸をイミド化させて得られる薄膜であることを特徴とする請求項1記載の耐熱性接着材料。

【請求項3】シロキサン系ジアミンが次の一般式[I]で表されるものであることを特徴とする請求項2記載の耐熱性接着材料。

【化1】

R<sub>5</sub>

|

NH<sub>2</sub> - R<sub>1</sub> - (SiO)<sub>n</sub> - Si - R<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub>

[I]

|

R<sub>6</sub>

安定性に優れる高品位な耐熱性接着材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器のより小型化、高性能化が進む中で半導体実装分野でも、小型、薄型、軽量、高密度の20パッケージが求められてきている。

【0003】この半導体実装技術のなかで、部品同志を接合するための高性能の耐熱性接着テープの開発が求めらるようになってきた。

【0004】例えば、リードフレーム上にICチップを両面接着テープで固定するLOC(lead on chip)用接着テープ、またICチップの放熱のためICチップと金属の放熱板を接着するヒートスプレッダー用接着テープなどである。

【0005】現在この接着テープは、ポリイミドフィルムの両面にエポキシ系の熱硬化性接着剤を塗工したものが使用されている。このエポキシ系樹脂を、LOC用接着テープに使用した場合には、NIKKEI MICRODEVICES 1989年9月号などに記載されているごとく、キュア時の発生ガスが基板金属表面を汚染し、接着力低下やパッケージクラック発生原因になる問題がある。

【0006】また、ヒートスプレッダー用に使用した場合には、耐熱性樹脂フィルム接着力が不十分であり、より高密度化が進み発熱量が多く高温になる場合には接着力低下が問題になる。

【0007】この様な状況の中で最近、発生ガスのない、かつ吸水率の低い耐熱性接着剤テープが求められているが、まだ実用化にいたっていない。

【0008】ところで、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムはその樹脂のもつ耐熱性、難燃性、耐薬品性、電気特性などの優れた特性を生かし種々の分野で使用されている。例えば、コンデンサ用、金属箔と接着剤で積層したFPC(フレキシブルプリント基板)、モータ・トラン用絶縁材料、ワイヤー被覆材料などは周知のとおりである。

【0009】この様にポリフェニレンスルファイド樹脂

フィルムは種々の特長を有し、かつその吸水率が低く上記のような耐熱性接着剤テープ用途として最適であるにもかかわらず、まだポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムに耐熱性接着剤を積層した耐熱性接着剤テープは実用化にいたっていない。

【0010】その原因は、周知のとおりポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの表面は化学的に極めて安定で不活性なため、積層した接着剤とポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの接着力が極めて弱いことにあら。接着性はポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム表面をコロナ放電処理することによって若干は改善されるが実用レベルには達しなく、実用化に至っていないのが現状である。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の諸欠点に鑑み創案されたものであって、その目的とするところは、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムを使用したものでありながら、塗工したポリイミド系接着剤膜とポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの接着力が強固で、加熱時に発生するガス量が極めて少なく、しかも優れた低吸水性、接着性、耐薬品性および寸法安定性を有する耐熱性接着材料を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの少なくとも片面に耐熱性接着剤を有する積層体であって、耐熱性接着剤の少なくとも一方がポリイミド系樹脂であることを特徴とする耐熱性接着材料により達成される。本発明において使用されるポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムとしては、特に限定されず、公知のものが全て使用できるが、フィルム表面に低温プラズマ処理あるいはコロナ放電処理が施されていることが好ましい。これらの処理を施すことによって、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの接着性を大幅に向上させることができる。

【0013】低温プラズマ処理は、減圧下で行なうことができ、その方法としては、特に限定されないが、例えばドラム状電極と複数の棒状電極からなる対極電極を有する内部電極型の放電処理装置内に被処理基材をセットし、処理ガスを0.01~10 Torr, 好ましくは、0.02~1 Torrに調整した状態で電極間に直流あるいは交流の高電圧を印加して放電を行い、前記処理ガスのプラズマを発生させ、該プラズマに基材表面をさらして処理する方法が挙げられる。低温プラズマ処理の条件としては、処理装置、処理ガスの種類、圧力、電源の周波数などによって異なるが、適宜最適条件を選択することができる。上記処理ガスとしては、特に限定されるものではないが、Ar、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空

気、水蒸気、O<sub>2</sub>などを単独あるいは混合して用いることができる。

【0014】一方、コロナ放電処理は、低温プラズマ処理と比較して接着性向上の効果が小さいので、積層する耐熱性接着剤を選択する必要がある。

【0015】本発明における耐熱性接着材料は、上記ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの少なくとも片面に耐熱性接着剤を有する積層体であって、耐熱性接着剤の少なくとも一方がポリイミド系樹脂であることを特徴とする。

【0016】本発明において使用されるポリイミド系樹脂としては、芳香族テトラカルボン酸と、5モル%以上がシロキサン系ジアミンであるジアミン成分とを反応させて得られるポリアミック酸からなる薄膜をイミド化してなるものであることが好ましい。

【0017】本発明において使用される芳香族テトラカルボン酸としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2',

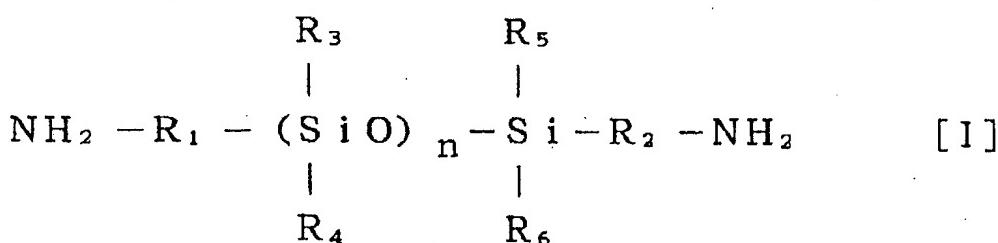
20 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。

40 【0018】ジアミン成分としては、ジアミン成分中にシロキサン系ジアミンを少なくとも5モル%以上含むことが好ましい。さらに好ましくは10モル%以上90モル%以下である。

【0019】本発明において使用されるシロキサン系ジアミンとしては、次の一般式 [I] で表されるものが挙げられる。

【0020】

【化2】



(ただし、式中nは1以上の整数を示す。またR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、それぞれ同一または異なって、低級アルキル基またはフェニレン基を示し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、それぞれ同一または異なって、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す) 一般式

[I]で表されるシロキサン系ジアミンの具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサンなどが挙げられる。上記シロキサン系ジアミンは、単独であるいは二種以上混合して用いられる。

[0021] シロキサン系ジアミン以外のジアミン成分としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジア

ミノジフェニルスルホン、パラフェニレンジアミンなどの公知のものが使用できる。これらの中で、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルをジアミン成分中に、15～50モル%含有して使用した場合、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムとの接着性が特異的に優れたものとなる。したがって、そのようなポリイミド樹脂を耐熱性接着剤として使用すると、ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムにコロナ放電処理を施すだけで(低温プラズマ処理を施さなくても)、十分実用的な耐熱性接着材料が得られる。

[0022] 上記芳香族テトラカルボン酸とジアミンとの反応は、従来公知の方法に準じて行うことができる。例えば、略化学量論量の酸成分とジアミン成分とを、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2ビロリドン等の有機溶媒中で、0～80℃の温度で反応させれば良い。これらの溶媒は、単独あるいは2種以上混合して用いられ、ポリアミック酸が折出しない程度であれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等を加えても良い。

[0023] ポリアミック酸ワニス濃度としては、特に限定されないが、通常5～60重量%が好ましく、10～40重量%が特に好ましい。

[0024] ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムを用いて耐熱性接着材料を製造するには、上記ポリアミック酸ワニスに代表される耐熱性接着剤組成物をポリフェニレンスルファイド樹脂フィルムの少なくとも片面に塗布、乾燥した後、200～270℃で熱処理すればよい。耐熱性接着剤組成物としてポリアミック酸を使用した場合の一例について詳細に説明する。

[0025] すなわち低温プラズマ処理あるいはコロナ放電処理したポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム上に、上記ポリアミック酸ワニスを10～40重量%含む溶媒溶液を製膜用スリットから吐出させて均一に塗工する。この塗工方法としてはロールコーナ、ナイフコーナ、密封コーナ、コンマコーナ、ドクターブレードフロートコーナなどによるものが挙げられる。次に上記のように耐熱性樹脂フィルムに塗工した溶液の溶媒を、通常60℃以上190℃程度の温度で連続的または断続的に10～60分間で加熱除去した後、さらにイミド化するための加熱処理を行なう。イミド化するための加熱処理としては200～350℃の範囲で1～15分程度の短時間の加熱処理を行なうことが好ましい。より好ましい

温度範囲としては、200～270°Cである。

【0026】このようにしてポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム上に耐熱性接着剤層を形成する。その後、汚染防止、キズ防止などの必要に応じ厚み15～60μmのポリエステルフィルム、ポリプロピレンなどの保護フィルムを、イミド化せしめた薄膜上に張り合わせておくことが好ましい。

【0027】ポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム上に形成される耐熱性接着剤の厚みは、通常、0.1～40μm程度であるが、厚みが0.1μm以上5μm未満のもの、好ましくは0.3～3μmのものは、ワイヤボンディング時の超音波による加熱効率が良いので、LOC用、ヒートスプレッダー用の接着材料として用いる場合には好ましく使用される。

【0028】耐熱性接着剤の250°Cにおける粘弾性率は、 $10^1 \sim 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  であることが好ましい。より好ましくは、 $5 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  である。250°Cにおける粘弾性率が大きすぎると、LOC用両面接着テープとして使用した場合リードフレームとのラミネート可能になる温度が300°Cを越える高温度になるため、例えばヒートスプレッダー用途の銅系の金属と張り合わせると金属が酸化され接着力の低下などが問題になる。また、粘弾性率が小さすぎると、半田リフロー時の接着力低下が大きくなる。

【0029】また、耐熱性接着剤のガラス転移点(Tg)は、50～200°Cであることが好ましい。ガラス転移点が低い場合には、接合(ラミ)可能温度は低いが、半田リフロー時や樹脂封止温度での接着力低下が大きくなるので好ましくない。ガラス転移点が高い場合には、接合(ラミ)可能温度が300°C以上となるので好ましくない。

【0030】本発明による耐熱接着材料の加熱温度100～300°Cにおける発生ガス量が250ppm以下であれば金属箔、耐熱樹脂などと接着した場合の発泡がないので好ましく、より好ましくは150ppm以下、さらに好ましくは100ppm以下である。

【0031】ここで、耐熱接着材料の加熱温度100～300°Cにおいて発生するガス量とは該耐熱接着材料のサンプルについて後述するTG・DTG-MS法

「TG : Thermogravimetric Analysis

(熱重量分析)

DTG : Derivative Thermogravimetric Analysis

(微分熱重量分析)

MS : Mass Spectrometry

(質量分析)

により測定して求めたものである。

【0032】本発明にかかる耐熱性接着材料の使用例の一例としては、耐熱樹脂フィルム同志の積層、金属との積層が挙げられる。すなわち、銅箔と積層するフレキシブルプリント基板用途、リードフレーム固定用、LOC

用接着テープ、TAB用キャリアテープなどの種々のリードフレーム周辺材料に用いられる。

【0033】具体例としてLOC用両面接着テープを使用する場合には、本発明品を使用目的の幅にスリットし、ポリイミド樹脂上の保護フィルムを剥がし吸着水分を除去後、リードフレームと重ね合わせ150°C以上450°Cで加熱圧着し、さらにICチップを接着固定すれば良い。接着力向上のためには、さらに加熱キュアを施したほうが好ましい。圧着の温度、圧力および加熱キュアの条件としては、樹脂の組成、膜厚などによって適宜選択することができる。また、加熱圧着の方法は、ヒートプレス、加熱ロールなど製造工程により、好ましいものを選択することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の説明で発泡、加熱時の発生ガス量、接着力および吸水率はそれぞれ次の方法で評価および測定したものである。

【0035】[発泡] 銅箔をエッチング除去後、接着剤表面を光学顕微鏡によって観察した。

【0036】[発生ガス量] イミド化した薄膜を有する試料約100mgを精密科学天秤で秤量後、TG・DTG-MS法によって測定した。

【0037】TG・DTG-MS法とは、TG装置にMS装置を直結して、重量変化と同時に、加熱時に試料から発生するガスの濃度変化を温度の関数として追跡する手法である。測定機および測定条件はつぎのとおりである。

【0038】測定機 ; 島津製作所(株)製TG(マクロ天秤) - MS 同時測定装置

データ処理 ; 東レリサーチセンター製データ処理システム“THADAP-TGMS”

測定精度 ; 10ppm

測定モード ; 試料を白金製容器に入れてあらかじめ50°Cで6時間真空乾燥した後、TG装置にセット後、乾燥ヘリウムを50ml/minで12時間以上流してから、10°C/minで昇温を開始し、400°CまでのTG-MS曲線を測定し、150°Cから300°Cの発生ガスの総量を求めた。

【0039】[接着力]

① TAB用

JIS C-6481に準拠し、幅2mmの試料を180°剥離をテンションにて、引張り速度50mm/minで測定した。実用的は、0.8kg/cm以上の接着力が必要とされる。

【0040】② LOC用

JIS C-6481に準拠し、幅2mmの試料を90°剥離をテンションにて、引張り速度50mm/minで測定した。実用的は、0.8kg/cm以上の接着力が必

要とされる。

【0041】 [吸水率] 60 mm × 60 mmの試料を用意し、250°C × 10分オーブン中で乾燥し、重量を精密天秤で測定した ( $W_0$ )。85°C × 85%RH下24時間放置し、重量を測定した ( $W_1$ )。これから吸水率 ( $\sigma$ ) を下記式で算出した。

【0042】

【数1】

$$\sigma (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

[粘弾性率] 試料 (4 mm × 40 mm) を 23°C、50%RHで、24時間以上調節後測定した。

【0043】 測定機および測定条件はつぎのとおりである。

【0044】 測定機；“RHEO VIBRON” DV-II-EA [(株) ORIENTEC 製]

測定温度；室温～280°C (測定温度間隔；2°C)

駆動周波数；110 Hz

実施例1

温度計、攪拌装置、還流コンデンサおよび乾燥N<sub>2</sub>吹込口を供えた300 mlの4口フラスコにN<sub>2</sub>、N-ジメチルアセトアミド139 g入れ窒素気流下で1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン6.0 g (40 mol %) および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル7.2 g (60 mol %) を溶解したあと、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物19.3 gを加え、10°Cで1時間攪拌を続けた。その後50°Cで3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0045】 該ワニスをあらかじめAr雰囲気中で低温プラズマ処理した50 μmのポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム(東レ(株)製“トレリナ”)に乾燥後の膜厚が20 μmになるように塗工し、80°Cで10分乾燥、さらに130°Cで10分乾燥、さらに160°Cで15分乾燥した。該塗工品をイミド化するため、220°Cで4分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ60 ppm以下であった。

【0046】 上記作製フィルムを、幅30 mmにスリット加工し、リードフレーム用金属箔として用いられている42合金と重ね合わせ、表面温度250°Cに加熱したロールラミネータで線圧10 kg/cm、速度1 m/分で張り合わせた。ラミネート品自体、発泡は全く認められず、接着力1.5 kg/cm、吸水率0.7%であった。LOC用接着テープとして実用レベルを十分満足するものであった。

【0047】 実施例2

実施例1と同様の反応装置にN<sub>2</sub>-ジメチルアセトアミド146 g入れ窒素気流下で1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン1.4 g (10 mol %) および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.2 g (90 mol %) を溶解したあと、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物18.3 gを加え、10°Cで1時間攪拌を続けた。その後、50°Cで3時間攪拌して反応させ、ポリアミック酸ワニスを得た。

【0048】 該ワニスを実施例1と同様に低温プラズマ処理した75 μmのポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム(東レ(株)製“トレリナ”)に乾燥後の膜厚が10 μmになるように塗工し、80°Cで10分乾燥、さらに120°Cで10分乾燥、さらに150°Cで15分乾燥した。該塗工品をイミド化するため、210°Cで5分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ60 ppm以下であった。

【0049】 上記作製フィルムの樹脂塗工面と、75 μmのポリイミドフィルム(東レ・デュポン(株)製“カブトン”300K)と重ね合わせ表面温度250°Cに加熱したロールラミネータで線圧7 kg/cm、速度1 m/分で張り合わせた。張り合わせ品は発泡がなく、接着力は1.5 kg/cm、吸水率は0.6%で、接着力の強い張り合わせフィルムが得られた。

【0050】 実施例3

実施例1と同様の反応装置にN<sub>2</sub>-ジメチルアセトアミド178 gを入れ窒素気流下で1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン13.9 g (70 mol %) および4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル4.8 g (30 mol %) を溶解した後、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物25.8 gを加え、10°Cで1時間攪拌を続けた。その後、50°Cで3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。該ワニスをコロナ放電処理した50 μmのポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム(東レ(株)製“トレリナ”)に乾燥後の膜厚が20 μmになるように塗工し、130°Cで2分間乾燥、さらに200°Cで2分乾燥した。

【0051】 該塗工品をイミド化するため、220°Cで3分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ100 ppm以下であった。

【0052】 上記作製フィルムを幅30 mmにスリットし、リードフレーム用金属箔として用いられている42合金と重ね合わせ、表面温度250°Cに加熱したロールラミネータで線圧5 kg/cm、速度1 m/分で貼り合わせた。ラミネート品自体、発泡は全く認められず、接着力1.2 kg/cm、吸水率0.8%であった。LOC用接着テープとして実用レベルを十分満足するものであった。

【0053】 実施例4

実施例1と同様の反応装置にN,N'-ジメチルアセトアミド175gを入れ窒素気流下で1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン13.9g(70mol%)および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル3.2g(20mol%)、パラフェニレンジアミン0.9g(10mol%)を溶解した後、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物25.8gを加え、10°Cで1時間攪拌を続けた。その後、50°Cで3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0054】該ワニスをコロナ放電処理した50μmのポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム(東レ(株)製“トレリナ”)に乾燥後の膜厚が10μmになるように塗工し、130°Cで2分間乾燥、さらに200°Cで2分乾燥した。

【0055】該塗工品をイミド化するため、220°Cで3分熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ100ppm以下であった。

【0056】上記作製フィルムを幅30mmにスリットし、リードフレーム用金属箔として用いられている42合金と重ね合わせ、表面温度250°Cに加熱したロールラミネータで線圧5kg/cm、速度1m/分で貼り合わせた。ラミネート品自体、発泡は全く認められず、接着力1.5kg/cm、吸水率0.8%であった。LOC用接着テープとして実用レベルを十分満足するものであった。

#### 【0057】比較例1

実施例1と同様の反応装置にN,N'-ジメチルアセトアミド139gを入れ窒素気流下で1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン6.0g(40mol%)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル7.2g(60mol%)を溶解したあと、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物19.3gを加え10°Cで1時間攪拌を続けた。その後50°Cで3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0058】該ワニスを低温プラズマ処理しておいた50μmのポリイミドフィルム(宇部興産(株)製“ユーピレックス”)に乾燥後の膜厚が12μmになるように塗工し80°Cで10分乾燥し、さらに、130°Cで10分乾燥さらに、150°Cで15分乾燥した。該塗工品をイミド化のため250°Cで5分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ50ppm以下であった。

【0059】上記作製フィルムを、幅30mmにスリット加工し、リードフレーム用金属箔として用いられて

る42合金と重ね合わせ、表面温度250°Cに加熱したロールラミネータで線圧10kg/cm、速度1m/分で張り合わせた。同様に評価したところ、接着力は1.5kg/cmと良好であったが、吸水率は1.5%で該ラミネート品には多数の発泡が認められ、LOC用接着テープとして満足とは言えないものであった。

#### 【0060】実施例5

実施例1と同様の反応装置に、N,N'-ジメチルアセトアミド163.05g入れ窒素気流下で1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン21.87g(88mol%)およびp-フェニレンジアミン1.30g(12mol%)を溶解したあと、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物29.00g(90mol%)およびビロメリット酸二無水物2.18g(10mol%)を加え、10°Cで1時間攪拌を続けた。その後50°Cで3時間攪拌して反応させポリアミック酸ワニスを得た。

【0061】該ワニスを銅箔(35μm)鏡面上に乾燥後の膜厚が約20μmになるようにバーコータで塗工後、80°Cで10分乾燥し、さらに、150°Cで10分乾燥さらに、250°Cで30分加熱処理を施した。その後銅箔をエッティング除去し、水洗、乾燥したフィルムの発生ガス量を測定したところ100ppm以下であった。250°Cの粘弾性率は、 $2 \times 10^4$  dyn/cm<sup>2</sup>であった。

【0062】ワニスをあらかじめ低温プラズマ処理した70μmのポリフェニレンスルファイド樹脂フィルム(“トレリナ”東レ(株)製)に乾燥後の膜厚が1μmになるように塗工し80°Cで10分乾燥し、さらに、120°Cで10分乾燥さらに、150°Cで15分乾燥し、さらに210°Cで5分加熱処理を施した。該フィルムの発生ガス量を測定したところ60ppm以下であった。

【0063】上記作製フィルムの樹脂塗工面と、200μmのリードフレーム用42アロイと重ね合わせ表面温度250°Cに加熱した加熱プレスで圧力10kg/cm<sup>2</sup>、加熱時間5秒で張り合わせた。接着力は1.2kg/cmであり接着力の強い張り合せ品が得られた。ワイヤボンディング後の金線のつぶれ性も良好であった。LOC用接着テープとして実用レベルを十分満足するものであった。

#### 【0064】

【発明の効果】本発明は、上述のごとく構成したので、金属、耐熱性樹脂などとの接着が容易に可能な上、加熱時に発生するガス量がきわめて少なく、張り合わせ後の発泡もなく、さらに接着性、耐熱性、電気特性、耐薬品性、低吸水性、寸法安定性が優れた耐熱性接着材料を確実に得ることができる。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 F I  
H01L 21/52 E 7376-4M  
23/40 F  
// B32B 7/10 9267-4F  
C08J 5/12 CEZ 9267-4F

(72) 発明者 小南 一彦  
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内